

초청강연 II

막분리법과 PSA 법을 이용한 고순도 산소의 생산

황선탉 (Sun-Tak Hwang)
신시내티 대학교 화학공학과
Cincinnati, OH 45221-0171

* 포항공과대학교 화학공학과 객원교수 (1994.3. - 6.)

1. 서론

99.9 % 이상의 고순도 산소를 대량으로 생산하기 위하여는 주로 냉동 증류 (cryogenic fractionation)가 사용된다[1]. 그러나 의료 분야를 비롯하여 소량의 산소를 필요로 하는 많은 분야에서 요구되는 산소의 순도는 40-90 % 범위에 있다[2, 3]. 이 정도 등급의 산소의 공급은 PSA(Pressure Swing Adsorption)과 MP(Membrane Permeation) 공정에 의존하게 될 가능성이 크다[4-6]. 이는 이 공정들이 작은 규모의 생산에 적합할 뿐만 아니라 조업이 용이하고, 유지비가 적게 들며 장치의 재배치가 용이하기 때문이다.

PSA 공정에서는, 무기 zeolite 흡착제(예 : Linde 5 Å 분자체)를 활용하여 95 % 까지 산소를 정제할 수 있다[7, 8]. 산소가 질소나 아르곤보다 고분자막을 더 빨리 투과하는 특성을 이용하고 있는 일단(single stage) MP 공정에서 얻을 수 있는 최고의 순도는 대략 65 %로 알려져 있다[9-12]. 따라서 MP 공정을 이용하여 보다 높은 순도의 제품을 얻기 위하여 CMC(Continuous Membrane Column), TSS(Two Strippers in Series), 재순환 투과기와 같은 장치 배열 및 설계의 변형에 대한 연구가 진행되어 왔다[13-19].

본 논문에서는 CMC와 PSA가 결합된 새로운 분리 시스템을 제안하는 동시에 CMC-TSS(CMC in TSS mode)라고 명명된 새로운 형태의 장치 배열을 통해서 보다 용이하게 고순도의 산소를 생산할 수 있음을 입증하겠다.

2. CMC와 CMC-TSS

CMC는 증류공정과 유사하게 막분리를 수행하게 된다. Figure 1에 보인 바와 같이 보다 투과성이 좋은 기체는 우측의 막탑에 농축되고 투과성이 나쁜 기체는 좌측의 막탑에서 배출된다. 이와 같은 CMC 공정은 재순환이 없는 일반적인 막분리 공정 보다 훨씬 좋은 성능을 보여, 막의 선택도에 관계없이 이론적으로는 100 %에 가까운 고순도 산소를 얻을 수 있다[13]. 이를 위하여는 높은 재순환, 낮은 stage cut, 넓은 막 면적이 필요하다.

본 논문에서는 Figure 2에 보인 바와 같이 series로 연결된 두 module이 CMC로 결합되어 있는 CMC-TSS 공정을 제안한다. 재래적인 TSS mode에서는 module 1의 투과기체 농도가 높기 때문에 module 2의 투과 기체와 섞이지 않도록 막 module이 배열된다. 그러나 CMC-TSS 공정에서는 module 2의 투과기체가 module

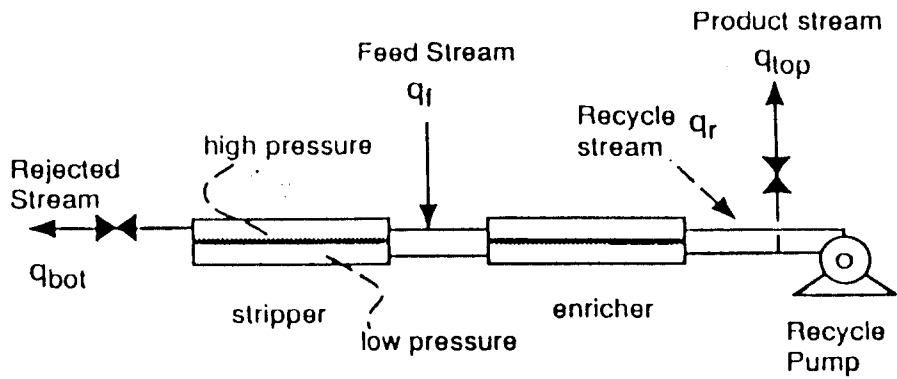


Figure 1. Continuous Membrane Column

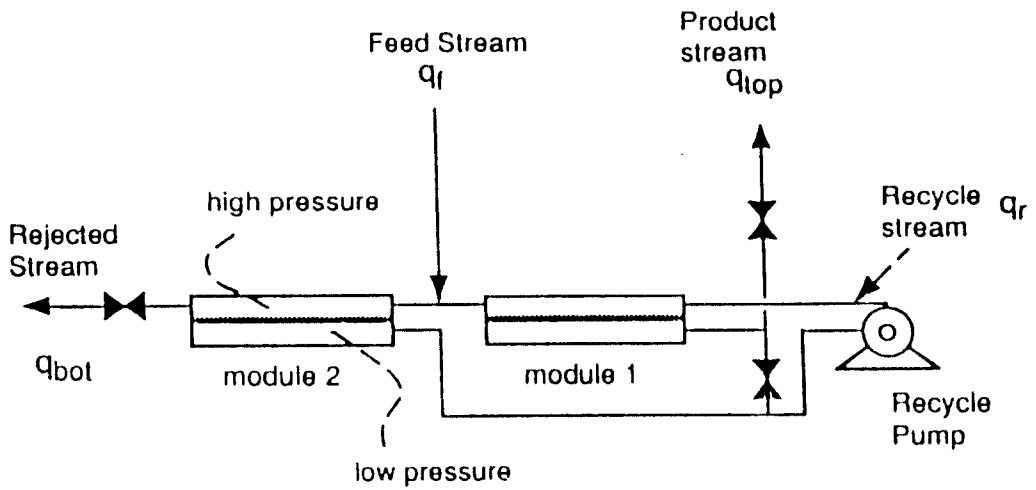


Figure 2. CMC in TSS mode

1에서 나오는 투과기체와 혼합되어 재순환된다. module 1에서의 투과기체 중 일부 분만이 제품으로 나오게 되는 것이다. 재순환 비는 밸브로 조절되며, 제품 유량은 module 1의 막면적에 의하여 결정되는 것이 아니므로 CMC-TSS는 보다 융통성있고 재래적인 CMC보다 좋은 성능을 보이게 된다.

이론적인 해석은 plug 흐름 모델을 근거로 하여 Figure 3에 보인 바와 같이 향류 흐름 하에 물질수지를 통하여 이루어 진다[13-18]. 이상기체 혼합물, 정상상태에서 등은 조업, shell 측에서 일정한 주위 압력, 축방향 압력손실 무시와 같은 일반적인 가정이 적용된다. 세부적인 방정식들은 Hwang [20]의 논문을 참조하기 바란다. 주요한 조업 변수는 공급기체 혼합물의 조성 및 유량, 투과막에 걸친 압력차, 총괄 stage cut 이다.

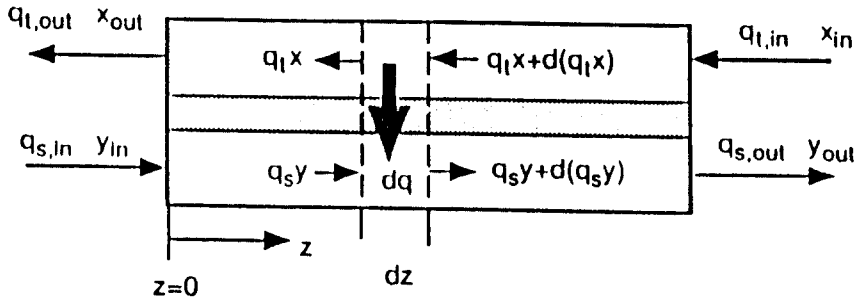
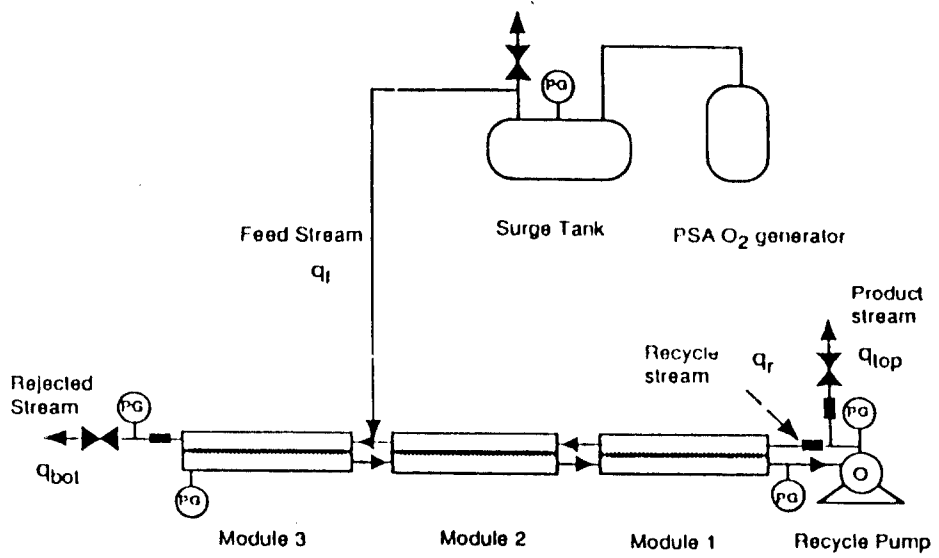


Figure 3. Material Balance for a Permeator

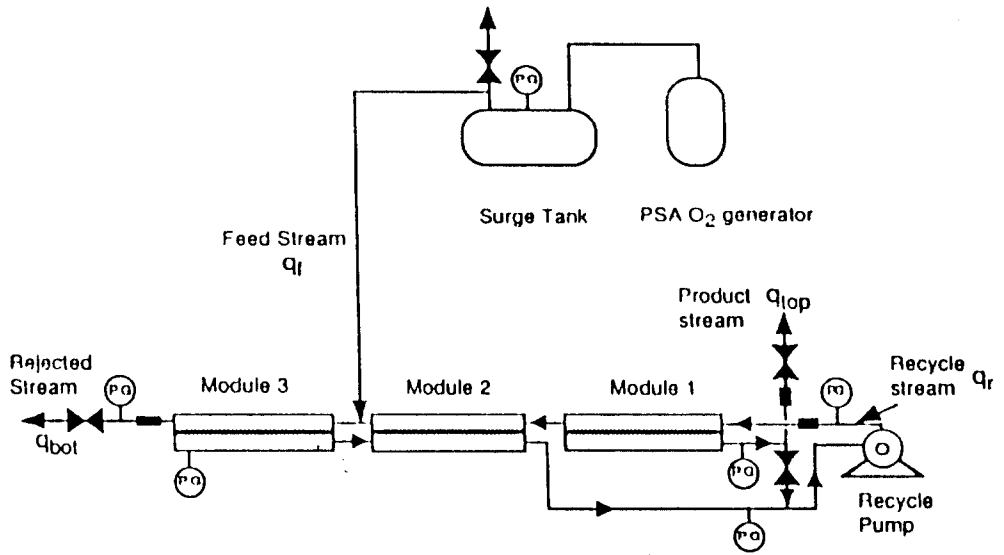
3. 실험

PSA와 결합된 CMC-TSS 공정 개발을 위하여 Figure 4와 같은 실험 장치를 고안하여 막분리 실험을 하였다. 본 실험에 사용된 막은 polyimide로 만들어진 3개의 비대칭 증공사막(UBE Industries, Japan)이었다[21]. 각 module은 길이 31cm인 30개의 증공사 막으로 구성되어 있으며, 막의 분리계수는 $O_2/N_2 = 7.2$, $O_2/Ar = 3.8$ 이었고, 질소 투과율은 평균 $0.22 \times 10^{-5} \text{ cc(STP)/cm}^2\text{-s-cm Hg}$ 이었다. 증공사의 안지름은 182 μm , 바깥지름은 393 μm , 막의 면적은 115 cm^2 이었다. 각 module은 안지름 4 mm인 강철로 만들어졌다.

공급 공기는 평균 93.3 %의 산소, 6.1 %의 아르곤, 0.5 %의 질소, 200 ppm의 네온으로 구성되어있으며 이는 PSA 산소 발생기(John Bunn Co.의 Bunn Lite)로부터 얻어졌다. 기체는 Union Carbide 사에서 제공되었다. 투과기체는 metal-bellows 진공 펌프(Metal Bellows Co.)로 재순환되었으며 막에 걸친 압력차는 10 - 30 psi, shell 측은 1 - 2 psig로 유지되었다. 온도는 상온 (20 - 26°C)이었다. 유량은 질량 유속 측정기(Matheson Co.)로 측정되었다. 표준 조업 조건은 막에 걸친 압력차가 20 psi,



(a) CMC



(b) CMC in TSS mode

Figure 4. Schematic Experimental Apparatus

유량은 10 cc (STP)/min, stage cut은 0.1 이었다. 기체 조성은 기체 크로마토그래피(Hewlett-Packard model 5840 A)로 분석되었다.

4. 결과 및 검토

재순환이 없을 때, 즉 module 1만이 사용되어 실험한 결과 낮은 cut에서 최고 산소 농도 97.3 %의 제품이 얻어졌으며 이는 해석 결과와 잘 일치하였다. 이는 재순환이 없는 공급 기체의 산소 농도가 93.3 %이었으므로 단일 단투과기는 고순도 산소 생산에 적합하지 않음을 보여준 것이다.

Figure 4(a)에 보인 바와 같이 세 개의 module로 구성된 CMC 실험장치를 통하여 최고 99.0 %의 산소 농축이 가능하였다. cut이 낮을수록 고농도 산소가 얻어졌으며 이론적 해석 결과와 잘 일치하였다. 이론적으로 최고의 산소 농도는 전환류(total reflux)의 조건에서 얻어진다. Figure 4(b)와 같은 CMC-TSS 실험장치에서는 cut = 0.1에서 99.4 %의 산소 농도를 보였으며 아르곤은 0.4 %이었다. 네온은 두 경우 모두 0.1 %의 농도를 보였고, 질소는 전자의 경우 0.1 %, 후자의 경우에는 미미하였다. 후자의 경우 CMC에 비하여 아르곤 농도가 반감된 것이다. 이는 CMC-TSS가 재래적인 CMC에 비하여 우월함을 입증한 것이다.

5. 결론

PSA와 결합된 CMC-TSS에 의한 산소 농축은 매우 효과적임을 실험적으로, 또한 이론적으로 입증하였다. 따라서 본 장치 배열 방법이 소량 생산에 활용될 가능성은 매우 크다고 말할 수 있다.

후 기

본 원고를 발췌하여 한글로 번역 작성한 송철한 군에게 감사의 뜻을 전하고 싶다.

참 고 문 헌

1. Hersh, D.J. and Anbrado, J. M., Cryogenics, 7 (1977) 383.
2. Taylor, A.H. Oxygen In: M. Grayson (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 16, 3rd Ed. New York, Wiley, 1981, pp. 653.
3. Robb, W.L., Thin silicone membrane - Their properties and some applications, Ann. N.Y. Acad. Sci., 146 (1967) 119.
4. Keller, G.E., Industrial gas separations, American Chemical Society Symposium Series, 223 (1983) 145.
5. Tondeur, D. and Vankant, P.C., Gas purification by pressure swing adsorption, Sep. Purif. Method, 14 (1985) 157.

6. Ward, W.J., Browal, W.R., and Saleme, R.M., Ultrathin silicon/polycarbonate membranes for gas separation processes, *J. Membrane Sci.*, 1 (1977) 99.
7. Ray, M.S., Pressure swing adsorption. An review of UK patent literature, *Sep. Sci. Techn.*, 21 (1986) 1.
8. Jasra, R.V., Choudary, N.V., and Baht, S.G.T., Separation of gases by pressure swing adsorption, *Sep. Sci.*, 9 (1974) 461.
9. Hwang, S.T., Choi, C.K., and Kammermeyer, K., Gaseous transfer coefficients in membranes, *Sep. Sci.*, 9 (1974) 461.
10. Haraya, K. and Hwang, S.T., Permeation of oxygen, argon and nitrogen through polymer membranes, *J. Membrane Sci.*, 71 (1992) 13.
11. Koros, W.J. and Chern, R.T., Separation of gaseous mixtures using polymer membranes in: R.W. Rousseau (Ed.), *Handbook of separation process technologies*, New York, Wiley, 1987, pp. 862.
12. Bhide, B.D. and Stern, S.A., A new evaluation of membrane processes for the oxygen enrichment of air. 1. Identification of optimum operation conditions and process configuration, *J. Membrane Sci.*, 62 (1991) 13.
13. Hwang, S.T., and Thorman, J.M., The continuous membrane column, *AIChE J.*, 26 (1980) 558.
14. Matson, S.L., Lopez, J. and Quinn, J.A., Separation of gases with synthetic membranes, *Chem. Eng. Sci.*, 38 (1983) 503.
15. Stern, S.A., Perrin, J.E., and Naimon, E.J., Recycle and multimembrane permeators for gas separations, *J. Membrane Sci.*, 20 (1984) 25.
16. McCandless, F.F., A comparison of some recycle permeators for gas separations, *J. Membrane Sci.*, 24 (1985) 15.
17. Kao, Y.K., Chen, S. and Hwang, S.T., Effect of diffusion on the model of a capillary gas permeator, *J. Membrane Sci.*, 32 (1987) 139.
18. Kao, Y.K., Qiu, M.M., and Hwang, S.T., Critical evaluation of two membrane gas permeator designs: Continuous membrane column and two strippers in series, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 1514.
19. Chen, S., Kao, Y.K., and Hwang, S.T., A continuous membranecolumn model incorporating axial diffusion terms, *J. Membrane Sci.*, 26 (1986) 143.
20. 황선탄, 제 1회 한국막학회 심포지움: 기체분리막 기술 및 응용(서울, 1994. 3.), pp. 3 - 21.
21. UBE gas separation system by polyimide membranes, UBE industries product catalogue, Tokyo, 1990.